

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-209508

(43)Date of publication of application : 07.08.1998

(51)Int.Cl.

H01L 35/32

H01L 35/14

H01L 35/26

H01L 35/34

(21)Application number : 09-009770

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 22.01.1997

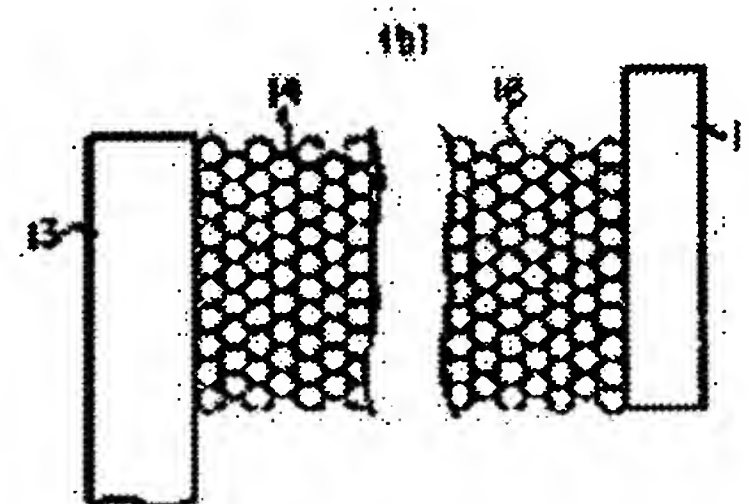
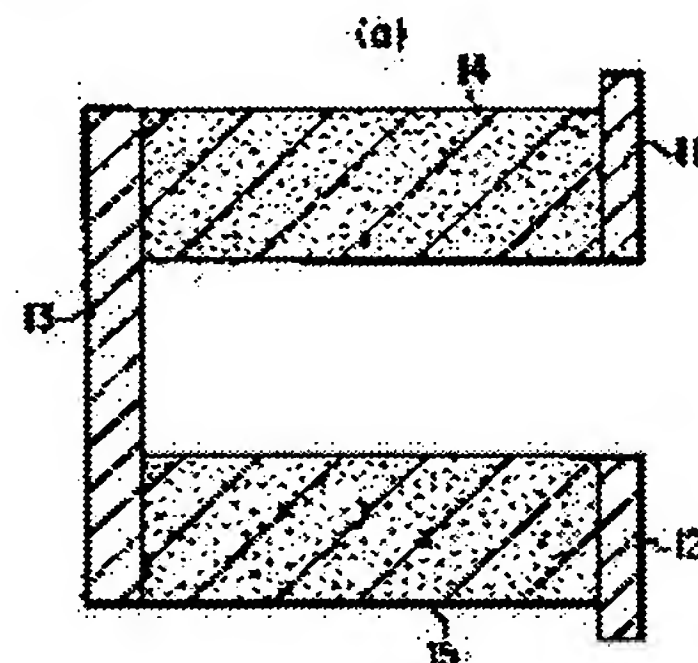
(72)Inventor : KAMATA ATSUSHI
FUNAKI HIDEYUKI

(54) THERMOELECTRIC TRANSDUCER AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoelectric transducer having a high generating efficiency and a method for manufacturing it.

SOLUTION: A thermoelectric transducer is provided with a p-type semiconductor part 14, an n-type semiconductor part 15 provided at a prescribed distance from the p-type semiconductor part 14 layer, a first electrode 13 connected to one edge of the p-type semiconductor part 14 and one edge of the n-type semiconductor part 15, a second electrode 11 formed at the other edge of the p-type semiconductor part 14, and a third electrode 12 formed at the other edge of the p-type semiconductor part 14. Fine crystal which constitutes the p-type and n-type semiconductor parts 14 and 15 has a grain diameter smaller than the carrier diffusion length of the semiconductor material that constitutes the semiconductor parts 14 and 15.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.11.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-209508

(43)公開日 平成10年(1998) 8 月 7 日

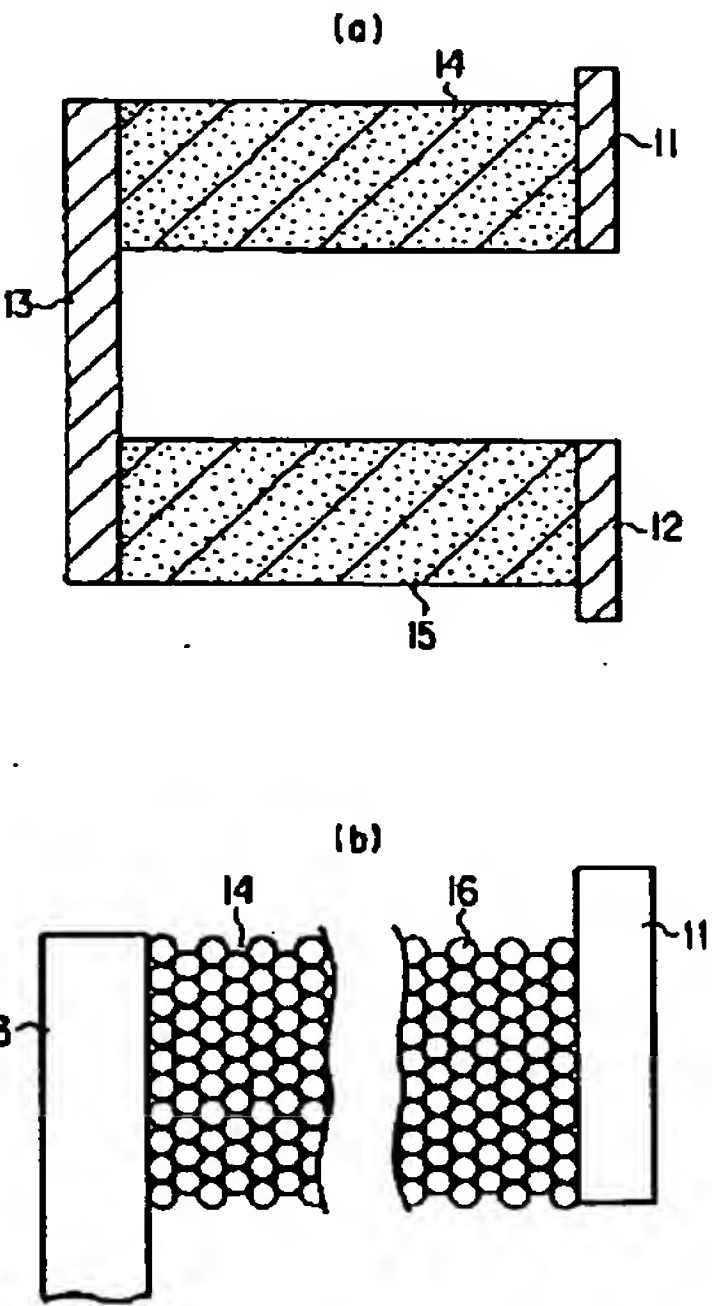
(51)IntCl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 L 35/32		H 0 1 L 35/32	A
35/14		35/14	
35/26		35/26	
35/34		35/34	
審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 10 頁)			
(21)出願番号	特願平9-9770	(71)出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日	平成9年(1997) 1 月22日	(72)発明者	鎌田 敦之 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
		(72)発明者	舟木 英之 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
		(74)代理人	弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54)【発明の名称】 熱電変換素子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】発電効率の高い熱電変換素子及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】本発明の熱電変換素子は、p型半導体部14と、このp型半導体部14と所定の間隔を隔てて配置されたn型半導体部15と、前記p型半導体部14及びn型半導体部15のそれぞれの一端を接続して設けられた第1の電極13と、前記p型半導体部14の他端に形成された第2の電極11と、前記n型半導体部15の他端に形成された第3の電極12とを具備し、前記p型及びn型半導体部を構成する微結晶が、それらを構成する半導体材料のキャリア拡散長以下の粒径を有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 p型半導体部と、

このp型半導体部と所定の間隔を隔てて配置されたn型半導体部と、

前記p型半導体部及びn型半導体部のそれぞれの一端を接続して設けられた第1の電極と、

前記p型半導体部の他端に形成された第2の電極と、

前記n型半導体部の他端に形成された第3の電極とを具備し、

前記p型及びn型半導体部を構成する微結晶が、それらを構成する半導体材料のキャリア拡散長以下の粒径を有することを特徴とする熱電変換素子。

【請求項2】 前記p型及びn型半導体部を構成する微結晶が、それぞれ、ほぼ均一の粒径を有することを特徴とする請求項1に記載の熱電変換素子。

【請求項3】 前記p型及びn型半導体部が、それぞれ複数の層からなり、半導体微結晶の平均粒径が層ごとに異なることを特徴とする請求項1に記載の熱電変換素子。

【請求項4】 前記半導体部と前記電極との間に、前記半導体部の熱膨張率と前記電極の熱膨張率との間の熱膨張率を有する中間層を具備することを特徴とする請求項1に記載の熱電変換素子。

【請求項5】 粒状半導体材料をプラズマにより溶融し、溶融半導体粒子を形成する工程と、前記溶融半導体粒子を冷却し、少なくとも表面を固化して半導体粒子を形成する工程と、前記半導体粒子の所定量を加熱圧縮して所望の形状に成形し、半導体微結晶を形成する工程と、を具備することを特徴とする熱電変換素子の製造方法。

【請求項6】 粒状半導体材料をプラズマにより溶融し、溶融半導体粒子を形成する工程と、前記溶融半導体粒子を冷却し、少なくとも表面を固化して半導体粒子を形成する工程と、前記溶融半導体粒子を冷却・固化する工程の直後に、前記半導体粒子を加熱された基板上に堆積させて半導体微結晶を形成する工程と、を具備することを特徴とする熱電変換素子の製造方法。

【請求項7】 前記溶融半導体粒子を冷却・固化して半導体粒子を形成する工程が、前記溶融半導体粒子が浮遊している間に冷却することにより行われることを特徴とする請求項5又は6のいずれか1項に記載の熱電変換素子の製造方法。

【請求項8】 前記溶融半導体粒子を冷却・固化する工程が、前記粒状半導体材料が完全に溶融された直後に実施されることを特徴とする請求項5又は6のいずれか1項に記載の熱電変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱エネルギーを電

気エネルギーに変換する熱電変換素子およびその製造方法に係り、より詳細には、発電効率の高い熱電変換素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱エネルギーを電気エネルギーに変換する素子として、ゼーベック効果を利用した熱電変換素子が知られている。このような熱電変換素子には、材質として、金属を用いたものと半導体を用いたものがあり、発電の目的には、通常、半導体を用いたものが利用されている。

【0003】 図10に、通常の半導体を用いた熱電変換素子を示す。図10(a)において、p型半導体部104及びn型半導体部105の一端には、それぞれ電極101及び電極102が設けられている。なお、p型半導体部104は、p型半導体粉末を高圧焼結したものであり、n型半導体部105は、n型半導体粉末を高圧焼結したものである。p型半導体部104とn型半導体部105は、所定の間隔を隔てて平行に配置されており、それぞれ他端は、電極103を介して、相互に接続されている。

【0004】 図10(b)に、図10(a)に示す熱電変換素子のp型半導体部104を拡大して示す。この図に示すように、p型半導体部104は、p型半導体粉末を高圧焼結することにより結晶成長させた、それぞれのサイズが大きな不定形の粒塊106で構成されている。

【0005】 このような熱電変換素子の電極101、102と電極103との間に温度差を形成すると、電極101と電極102との間に起電力が生じ、熱エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。

【0006】 このように、上述の熱電変換素子は、有害物質を発生することなく熱により発電することができるため、ゴミ焼却時等に発生する熱を利用することが考えられており、新たなエネルギー源の一つとして期待されている。しかし、この熱電変換素子の発電効率は、現在のところ数%のオーダーにとどまっているため、実用性に乏しい。したがって、発電効率を大幅に高めた熱電変換素子の開発が望まれている。

【0007】 熱電変換素子の発電効率を左右するパラメータとしては、発電材料が本来有する発電に関わる物性値であるゼーベック係数の他に、素子自体の持つ電気抵抗率がある。また、熱起電力は、半導体部の両端での温度差に比例するので、大きな熱起電力を得るためには半導体部の両端の温度差が大きいこと、即ち、熱伝導率が小さいことが必要である。発電材料の性能は、以上の3つのパラメータを用いた以下の式で表される性能指数Zにより評価される。

【0008】 $Z = \alpha^2 / \rho \kappa$

この式で、 α はゼーベック係数、 ρ は電気抵抗率、 κ は熱伝導率を示している。

【0009】 性能指数Zを高める方法の一つとして、ゼ

ーベック係数を高める試みがなされている。このゼーベック係数 α は、用いる半導体と電極の種類及びその組み合わせにより決定される値である。したがって、半導体と電極の種類及びその組合せを変えることにより、熱起電力を改善することがなされている。

【0010】また、電気抵抗率や熱伝導率の値を小さくすることにより、性能指数 Z を高めることができるが、これには以下に示す問題がある。熱起電力は、半導体部の一端の電極との接合部と、他端の電極との接合部における温度差に比例する。したがって、半導体部の両端の温度差が大きいほど大きな起電力を得ることができる。このような大きな温度差を形成するには、半導体部の全長を長くするか、半導体の熱伝導率を低くすればよい。

【0011】しかし、半導体部の全長を長くすると、電気抵抗が増加してしまうこと、及び素子全体のサイズを大きくしてしまうことから好ましくない。また、ゼーベック係数と電気抵抗率はキャリア濃度に依存し、キャリア濃度の増加とともにそれぞれ減少する。一方、熱伝導にはキャリアによる伝導と格子伝導とによる寄与があり、キャリア濃度の増大は熱伝導率を増大させる。

【0012】このように、これらのパラメータはそれぞれが独立ではない。したがって、一般に、性能指数 Z を高めるために、キャリア濃度と熱伝導率とのトレードオフによる素子設計がなされている。

【0013】また、上述のように、キャリア伝導と格子伝導とが熱伝導に寄与していることから、例えば、材料の合金化、半導体への格子欠陥の導入、又は半導体へのフォノンの散乱中心としての不純物の導入等により、格子伝導の寄与を抑制して熱伝導率を低減する試みもなされている。

【0014】しかし、これらの方法は、熱伝導率を減少させることはできるが、同時に、格子欠陥や不純物がキャリアの補償中心あるいは深いトラップ準位を形成し、キャリア濃度を低下させてしまうため、電気抵抗率が増加してしまい、その結果、多くの場合で、性能指数はほとんど改善されていない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記背景のもとになされたものであり、ゼーベック係数を高め、電気抵抗率を増加させることなく熱伝導率を減少させることにより、発電効率の高い熱電変換素子及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、p型半導体部と、このp型半導体部と所定の間隔を隔てて配置されたn型半導体部と、前記p型半導体部及びn型半導体部のそれぞれの一端を接続して設けられた第1の電極と、前記p型半導体部の他端に形成された第2の電極と、前記n型半導体部の他端に形成された第3の電極とを具備し、前記p型及びn型半導体部を構成する微結晶が、そ

れらを構成する半導体材料のキャリア拡散長以下の粒径を有することを特徴とする熱電変換素子を提供する。

【0017】本発明は、上記熱電変換素子において、前記p型及びn型半導体部を構成する微結晶が、それぞれ、ほぼ均一の粒径を有することを特徴とする。本発明は、上記熱電変換素子において、前記p型及びn型半導体部が、それぞれ複数の層からなり、半導体微結晶の平均粒径が層ごとに異なることを特徴とする。

【0018】本発明は、上記熱電変換素子において、前記半導体部と前記電極との間に、前記半導体部の熱膨張率と前記電極の熱膨張率との間の熱膨張率を有する中間層を具備することを特徴とする。

【0019】また、本発明は、粒状半導体材料をブラズマにより熔融し、熔融半導体粒子を形成する工程と、前記熔融半導体粒子を冷却し、少なくとも表面を固化して半導体粒子を形成する工程と、前記半導体粒子の所定量を加熱圧縮して所望の形状に成形し、半導体微結晶を形成する工程と、を具備することを特徴とする熱電変換素子の製造方法を提供する。

【0020】さらに、本発明は、粒状半導体材料をブラズマにより熔融し、熔融半導体粒子を形成する工程と、前記熔融半導体粒子を冷却し、少なくとも表面を固化して半導体粒子を形成する工程と、前記熔融半導体粒子を冷却・固化する工程の直後に、前記半導体粒子を加熱された基板上に堆積させて半導体微結晶を形成する工程と、を具備することを特徴とする熱電変換素子の製造方法を提供する。

【0021】本発明は、上記熱電変換素子の製造方法において、前記熔融半導体粒子を冷却・固化して半導体粒子を形成する工程が、前記熔融半導体粒子が浮遊している間に冷却することにより行われることを特徴とする。

【0022】本発明は、上記熱電変換素子の製造方法において、前記熔融半導体粒子を冷却・固化する工程が、前記粒状半導体材料が完全に熔融された直後に実施されることを特徴とする。

【0023】本発明の熱電変換素子で用いられるp型及びn型の半導体材料は、SiGe、PbTe、Bi₂Te₃、Mg₂Si、Mg₂Ge、Mg₂Sn、FeS₂、Gd₂Se₃等の結晶やそれらの混晶、Bi、Te、Se、Sb、Pb、Te、Se、Mn、Co等の原子を含む化合物の結晶に、p型半導体となる不純物を、又は、n型半導体となる不純物を含有するものである。

【0024】本発明者らは、半導体粒子から形成される半導体微結晶の粒径を制御することにより、発電効率を大幅に向上させることができることを見出し、さらに、半導体微結晶の粒径の上限と、以下に示すキャリア拡散長との間に密接な関係があることを経験的に見出した。

【0025】

【数1】

$$L = \sqrt{D \tau}$$

$$D = \frac{kT}{q} \mu$$

【0026】これらの式で、 L はキャリア拡散長、 τ はキャリア寿命、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 q は電荷素量、及び μ はキャリア移動度を示す。半導体微結晶の粒径が、熱電変換素子が実際に駆動される温度での半導体のキャリア拡散長 L 以下の場合、粒径がキャリア拡散長を超える場合に比べて、電気抵抗率が増加することなく熱伝導率が低減されて、特に高い熱起電力を得ることができる。

【0027】この熱伝導率が低くなる理由は、必ずしも明らかではないが、粒径を小さくすることにより多くの界面が形成され、その結果、フォノンの界面での散乱が増加することによると考えられる。

【0028】また、粒径をさらに小さくした場合、どのような半導体材料を用いても、粒径が50nmを下回ると発電効率が低下することを経験的に見出した。すなわち、本発明で用いられるp型及びn型半導体微結晶のそれぞれの粒径が50nm以上、それぞれのキャリア拡散長 L 以下の範囲にある場合に、高い熱起電力を得ることができる。

【0029】例えば、半導体微結晶の母体として、SiGeを用いた場合は、キャリア寿命が1μsecであること及びホール移動度の測定結果から、800℃でのキャリアの拡散長は100μm程度であることが予想され、PbTeを用いた場合は、17μm程度であることが予想される。したがって、SiGeを半導体微結晶の母体として用いた場合は50nm～100μmの範囲に、PbTeを半導体微結晶の母体として用いた場合は50nm～17μmの範囲に、半導体微結晶の粒径を分布させることが好ましい。

【0030】また、この範囲は、用いる材料により異なるが、一般的には、0.3μm～50μmであることが好ましく、より好ましくは0.5μm～30μmである。以上、半導体微結晶の粒径の上限及び下限を制御することにより熱電変換素子の熱起電力を高めることについて説明したが、以下に示すように、半導体微結晶の平均粒度を制御することにより熱電変換素子の発電効率を高めることもできる。

【0031】即ち、半導体微結晶の平均粒度を、半導体微結晶に用いる材料に応じて決定された粒径の範囲内に制御することにより、高い発電効率を得ることができる。この範囲は、半導体微結晶の平均粒度と、この半導体微結晶を用いて作製された熱電変換素子の発電効率を測定することにより得ることができ、例えば、半導体微結晶の母体としてSiGeを用いた場合は、50nm～

150μmである。

【0032】また、この範囲は、用いる材料により異なるが、一般的には、0.3μm～50μmであることが好ましく、より好ましくは0.5μm～30μmである。上述のように、半導体微結晶の平均粒度が所定の範囲内にある場合に、特に高い発電効率を得ることができるが、半導体微結晶の粒径の分布幅が広い場合は、例えば、平均粒度が所定の範囲内にあっても、この範囲外にも半導体微結晶が存在することがある。このような微結晶の混入を防ぐことにより、素子の発電効率をさらに向上させることが可能となり、大量製造における素子特性の再現性を改善させることができることが判明した。

【0033】本発明で用いられるp型半導体微結晶及びn型半導体微結晶は、粒径がほぼ均等の大きさであるため、良好な発電効率、素子の信頼性及び再現性を実現することができる。特に、p型半導体微結晶及びn型半導体微結晶が、それぞれ、半導体微結晶の粒度分布の幾何標準偏差 σ_g が、 $\sigma_g \leq 2$ で示される関係を満たして分布している場合、さらに良好な発電効率、素子の信頼性及び再現性を得ることができる。この範囲は、より好ましくは $\sigma_g \leq 2$ である。

【0034】なお、上記平均粒度及び粒度分布は、光散乱回折法により、成型後は画像解析法によるものであり、平均粒度は平均表面積径である。また、微結晶に形成される前の半導体粒子が球状であると、半導体部の充填密度を高くすることができ、均一な界面が形成され、フォノンの散乱場が一様に形成される。このため、熱伝導率が効果的に低下するとともに、電気伝導率が高くなる。したがって、発電効率をさらに高めることができる。

【0035】本発明の熱電変換素子の半導体部は、複数の半導体層を積層し、それぞれの半導体層ごとにそこに含まれる半導体微結晶の平均粒径を変えたものであってもよい。半導体微結晶の平均粒径を変えることにより、発電効率の最大値だけでなく、この最大値を示す温度も変化するため、このように多層構造にすると、発電効率が最大値近傍を示す温度領域を広くすることができ、様々な駆動条件下で高い発電効率を得ることができる。

【0036】本発明の熱電変換素子で用いられる電極は、電気伝導性のものであれば特に制限はない。また、第1の電極、第2の電極及び第3の電極は、同一の材料で構成されても良く、それぞれが異なる材料で構成されても良い。

【0037】電極と半導体部との間に中間層を設けてもよい。中間層の熱膨張率が、電極の熱膨張率と半導体部の熱膨張率との間にある場合、熱歪みが緩和され、接合界面での破壊を防ぐことができる。

【0038】また、この中間層の組成を、連続的に変化させてもよい。すなわち、中間層の組成を、半導体部に近づくにしたがって、中間層材料100%から、半導体

の組成を連続的又は段階的に増加させ、最終的に半導体が100%となるように変化させてもよい。このように組成を変化させると、電極と半導体部との接合部分の、熱歪みがさらに緩和され、接合界面の破壊を防ぐことができ、また、電極と半導体部との間の接触抵抗を少なくすることができる。

【0039】以下、本発明の熱電変換素子の製造方法について説明する。本発明の熱電変換素子の製造方法は、上記熱電変換素子を製造するために、半導体材料をプラズマを用いて熔融し、この熔融物を浮遊中に固化させることにより得られる半導体粒子を用いることを特徴とする。ここで、半導体材料の熔融から固化までの過程を全て浮遊状態で行うことにより、熔融された半導体材料は表面張力により球状になり、熔融物はその形状のまま固化され、得られる半導体粒子の形状はほぼ球形になる。

【0040】また、熔融物のサイズが最終的に得られる半導体微結晶の平均粒度及び分布幅を決定する。したがって、用いる半導体材料の粒径及び粒度分布、反応温度、キャリアガスの流速等の条件を変更することにより、容易に熔融物の粒度分布を制御することができ、それによって、半導体粒子の所望の平均粒度及び分布幅を容易に得ることができる。

【0041】本発明の熱電変換素子の製造方法で用いられるキャリアガスとしては、アルゴン、窒素、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。また、本発明の方法で、プラズマによる半導体材料の熔融は、用いる材料により異なり、熔融条件に応じ、材料が気化せずに液状となる範囲に設定する必要がある。

【0042】このような半導体材料の蒸発が生じると、得られる半導体粒子の組成を均一にすることができない。したがって、半導体材料の全てが熔融した直後に、半導体粒子を析出させ、熔融した半導体材料の過剰な加熱を防ぐことが好ましい。

【0043】熔融物の固化は、熔融物の少なくとも表面を、浮遊中に固化するように行う必要がある。通常は、熔融物がプラズマ発生部通過後に反応容器内を落下する過程で冷却されて固化される。その冷却能力は、反応容器外壁を水冷することによる冷却部の形成、冷却ガスの導入、反応容器の形状、およびこれらの組み合わせ等により制御することができる。

【0044】本発明の方法における半導体粒子への圧力印加下の熱処理は、用いる材料によって異なるが、1～500MPaの圧力、400～1200℃の温度で実施されることが好ましい。圧力が1MPa未満又は温度が400℃未満の場合、十分な充填密度及び強度を得ることができず、500MPa又は1200℃を超えると、半導体粒子の変形及び粒子同士の過剰な凝集が生じるため、得られる熱電変換素子の発電効率が低下してしまう。

【0045】本発明の方法において、固化された半導体

粒子を加熱された基板上に直接堆積して半導体微結晶を形成しても良い。このように半導体粒子を基板上に直接堆積すると、半導体部を形成するために半導体粒子を圧力印加下で熱処理する必要がないので、熱電変換素子の製造工程を簡略化することができる。さらに、搬送機構により連続的に基板上への堆積を行えば、大面積基板を使用することも可能となるので、大面積の熱電変換素子を製造することができ、大量に製造する場合に効果的である。この場合、基板の加熱温度を低く保てば、半導体粒子がそのまま堆積されて微結晶となり、充填密度を低くすることができる。また、基板の加熱温度を高くすれば、半導体粒子同士が相互に十分に接触して微結晶となるため、充填密度を高くすることができる。

【0046】この基板としては、電極、集熱板/電極の複合体等を用いることができる。基板として電極を用いると、直接電極上に半導体部が形成されるため、電極と半導体部とを接合する工程を簡略化することができる。

【0047】この基板の加熱は、材料により異なるものの、概ね300～1000℃の温度範囲で実施するのが好ましい。このようにして電極上に直接堆積された半導体微結晶を、さらに圧力印加下で加熱してもよい。この圧力や温度は、用いる材料により異なるが、半導体微結晶の形状と粒度分布を維持することができる程度であることが必要である。

【0048】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について図面を参照しながら説明する。

（実施例1）平均粒度が25μmで幾何標準偏差が1.2の、80原子%のSiと20原子%Geとからなる混晶に、不純物としてBを混合してp型半導体粒子材料を作製した。このp型半導体粒子材料を原料として用いて、図2に示す粒子製造装置によりp型半導体粒子を形成した。

【0049】すなわち、このp型半導体粒子材料を、アルゴンをキャリアガスとして用いて原料供給部21からプラズマ発生部22に供給した。このプラズマ発生部22で熔融された半導体粒子材料は、続いて、ガス供給部24から導入される冷却ガスとともに、外壁が冷却媒により冷却された冷却部23へと移送され、ここで固化されて得られた半導体粒子を捕集器25でカーボン坩堝内に捕集して平均粒度が25μmのp型半導体粒子を得た。

【0050】次に、不純物としてPを用いたこと以外はp型半導体粒子と同様にして平均粒度が25μmのn型半導体粒子を得た。これらp型及びn型半導体粒子を用いて、以下の手順により、図1(a)に示す熱電変換素子を作製した。

【0051】すなわち、p型及びn型半導体粒子をそれぞれ20MPaの圧力で加圧成形した後、アルゴン雰囲気のもと30MPa、800℃で1分間アニールを行

い、インゴット状に凝集させた。これらを、長手方向が15mm、長手方向に垂直な断面が5×5mmの棒状体に成形してp型半導体部14及びn型半導体部15を形成した。次に、それぞれの一端に、MoSi₂からなる電極13を接合してp型半導体部14とn型半導体部15とを接続し、それぞれの他端にMoSi₂からなる電極11、12を設けて熱電変換素子を作製した。

【0052】図1(b)に、上記熱電変換素子のp型半導体部14及び電極11、13を拡大して示す。この図に示すように、p型半導体部14を構成するp型半導体微結晶16は、粒径が均一で球状の半導体粒子を反映して、均一な粒径を有している。

【0053】このようにして得られた熱電変換素子の半導体部を構成する微結晶は、p型及びn型半導体微結晶とも、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度で、平均粒度が27 μm 、粒度分布の幾何標準偏差が1.5であり、20～40の範囲に分布していた。

【0054】(比較例1)実施例1と同様の半導体粒子材料を、アルゴン雰囲気のもとホットプレス法により、30MPaの圧力及び1200℃で1分間の焼結を行い、インゴット状のp型及びn型半導体部を得た。なお、キャリア濃度は実施例1と同様とした。

【0055】これらを、実施例1と同様にして成形し電極を設けることにより、熱電変換素子を得た。以上のようにして得られた熱電変換素子のp型及びn型半導体部は、半導体粒子材料が結晶成長したため、実施例1の半導体微結晶よりも遥かに大きな100 μm を超える粒塊も存在しており、不均一な粒度分布を有する結晶で構成されていた。

【0056】これらの熱電変換素子について、実際に、高温側を700℃に加熱し、低温側を95℃の水で冷却して、それぞれの素子の両端の温度差及び発電効率を測定したところ、実施例1の熱電変換素子では温度差が500℃で発電効率が4%であったのに対し、比較例1の熱電変換素子では温度差が300℃で発電効率が2.8%であり、実施例1の熱電変換素子は、従来の熱電変換素子に比べて発電効率が大きく改善されている。

【0057】これは、半導体粒子の粒径がキャリアの拡散長以内に分布しているため、熱伝導率が小さくなり、素子の両端により大きな温度差が形成されたため、発電効率が高くなったものと考えられる。

【0058】(実施例2)実施例1に示したのと同様の熱電変換素子を、半導体粒子の粒径を様々な大きさに変えて作製し、それぞれについて、実施例1の測定と同様に発電効率を測定した図3に、その結果をグラフにして示す。

【0059】この図で、横軸は半導体微結晶の平均粒度、縦軸は発電効率を示している。実施例1と比較例1との比較により、半導体部を100 μm 以下の粒径の粒子で構成することにより発電効率が向上することが確認

されているが、図3に示すグラフからは、半導体粒子の平均粒度が50nm以上で30 μm 以下の場合に、特に高い発電効率を得られている。これは、平均粒度が100 μm 以下であっても、100 μm を超える粒子がある程度混入しているために、発電効率が大幅には改善されないが、平均粒度が30 μm 以下になると、粒径が100 μm を超える粒子の混入がほとんどなくなるために発電効率が大幅に改善されるためである。

【0060】(実施例3)半導体粒子材料としてSiGeのかわりに、平均粒度が10 μm で幾何標準偏差が1.2のPbTeを用いたこと以外は実施例1と同様にして、熱電変換素子を作製した。

【0061】その結果、半導体微結晶の平均粒度は10 μm で、幾何標準偏差は1.5で、粒子は3～15 μm の範囲に分布していた。

(比較例2)実施例3と同様の半導体粒子材料を用いたこと以外は比較例1と同様にして、熱電変換素子を作製した。

【0062】その結果、半導体部は、比較例1の半導体部と同様に、実施例3の半導体微結晶に比べて遥かに大きな100 μm を超える粒塊が含まれていた。

(参考例)実施例3と同様の半導体粒子材料を、特開平1-248678号公報に記載されているプラズマ気化急冷法により微結晶化して、平均粒度が300nm、幾何標準偏差が2.5で、5～500nmの範囲に分布する半導体粒子を得た。

【0063】この半導体粒子を用いたこと以外は実施例1と同様にして熱電変換素子を作製した。上記実施例3、比較例2及び参考例の熱電変換素子についてゼーベック係数の測定を行った。その結果を図4に示す。

【0064】このグラフで、横軸は加熱温度、縦軸はゼーベック係数を示している。また、実施例3の熱電変換素子についてのデータを実線41で示し、比較例2及び参考例のデータは、それぞれ点線42及び破線43で示す。

【0065】このグラフに示されるように、実施例3の熱電変換素子は、比較例2の熱電変換素子に比べて約3倍、参考例の熱電変換素子に比べて約1.5倍のゼーベック係数を有しており、非常に高い発電効率を得ることができる。

【0066】これは、実施例3の熱電変換素子の半導体部が、PbTeのキャリア拡散長から決定される50nm～17 μm の範囲内の粒子で構成されているのに対して、比較例2の熱電変換素子では、半導体部が粒径が17 μm を超える過大な粒塊で構成されており、参考例の熱電変換素子では、粒径が50nm未満の小さな粒子が大量に含まれているためである。

【0067】また、実施例2と同様に、PbTeについても、半導体粒子の粒径を様々な大きさに変えて熱電変換素子を作製し、それぞれについて発電効率を測定し

た。その結果、半導体粒子の平均粒度が $0.3\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ の範囲にある場合に、特異的に高い発電効率を得ることができた。

【0068】(比較例3)半導体粒子材料として、平均粒度が $10\mu\text{m}$ で幾何標準偏差が3のPbTeからなる粒子を用いたこと以外は実施例3と同様にして、熱電変換素子を作製した。

【0069】その結果、得られた熱電変換素子のp型及びn型半導体部は、実施例3の半導体粒子よりも不均一な粒径の半導体粒子で構成された。これら半導体粒子の平均粒度 d は $10\mu\text{m}$ で、粒度分布の幾何標準偏差 σ は3で、粒径は $1\sim 30\mu\text{m}$ の範囲に分布していた。

【0070】(実施例4)半導体粒子材料として、平均粒度が $10\mu\text{m}$ で幾何標準偏差が1.15のPbTeからなる粒子を用いたこと以外は実施例3と同様にして、熱電変換素子を作製した。

【0071】その結果、得られた熱電変換素子のp型及びn型半導体部は、実施例1の半導体粒子よりも均一な粒径の半導体微結晶で構成された。これら半導体粒子の粒度分布は、ともに平均粒度 d が $10\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差 σ が1.2で、粒子の粒径は、ほぼ $3\mu\text{m}$ に揃えられていた。

【0072】上記比較例3と実施例4のそれぞれの熱電変換素子について、温度に対する熱起電力の変化を測定を行った。その結果を図5に示す。このグラフで、横軸は加熱温度、縦軸はゼーベック係数を示している。また、実施例4の熱電変換素子についてのデータを実線51で示し、比較例3のデータを破線52で示す。

【0073】このグラフに示されるように、実施例4の熱電変換素子は、比較例3の熱電変換素子に対して、約1.4倍のゼーベック係数を得ることができた。これは、半導体微結晶の粒度分布の幾何標準偏差 σ が小さい場合は、粗大な粒子や過剰に小さな粒子をほとんど含まないので、より高い発電効率を得ることができることを示している。

【0074】(実施例5)Si_{0.9}Ge_{0.1}を材料として用い、実施例1と同様に半導体粒子の平均粒度を $25\mu\text{m}$ とし、その幾何標準偏差を様々に変えて、熱電変換素子を作製した。これら熱電変換素子について、それぞれ発電効率を測定した。

【0075】その結果、幾何標準偏差が1.1~2.0の範囲で高い発電効率を得られた。これは、粒径が均一な方が高い発電効率を得ることができることを示している。また、平均粒度を $50\text{nm}\sim 100\text{nm}$ の範囲内に制御しても、粒径が不均一である場合は、発電効率を大幅に向上させることができないことを示している。

【0076】(実施例6)図6に、本実施例で用いられる粒子製造装置を示す。まず、実施例1と同様にして、半導体粒子材料をプラズマ発生部62で熔融して、ガス供給部64から導入される冷却ガスとともに、外壁が冷

却媒により冷却された冷却部63へと侵入させた。

【0077】ここで固化されて得られた半導体粒子を、基板加熱部65に設置され 900°C に加熱されたMo基板上に直接堆積させて半導体微結晶層を形成した。このようにしてMo基板上に半導体粒子を堆積させて、p型及びn型半導体部を電極上にそれぞれ形成した後、それぞれの半導体部の電極が設けられていない面を、MoSi₂からなる電極板に接合して熱電変換素子を作製した。

【0078】以上のようにして得られた熱電変換素子の半導体部を構成する微結晶は、原料粒子径を選択することにより、平均粒度および幾何標準偏差が制御されており、平均粒度は $10\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差は1.5であった。

【0079】(実施例7)図7に示す半導体部を以下に示すようにして形成し、これを用いて熱電変換素子を作製した。

【0080】まず、実施例6と同様にして、電極71上に第1のp型半導体部73を形成した。次に、平均粒度の異なる第2のp型半導体部74を形成した。

【0081】n型半導体部についても同様に形成した後、p型及びn型半導体部のそれぞれに、MoSi₂からなる電極72に接合して熱電変換素子を作製した。以上のようにして得られた熱電変換素子の半導体部を構成する微結晶は、第1の半導体部では、平均粒度が $10\mu\text{m}$ で幾何標準偏差が1.5であり、第2の半導体部では、平均粒度が $3\mu\text{m}$ で幾何標準偏差が1.5であった。

【0082】上記実施例6と実施例7のそれぞれの熱電変換素子について、温度に対する熱起電力の変化の測定を行った。図8にその結果をグラフにして示す。

【0083】このグラフで、横軸は加熱温度、縦軸はゼーベック係数を示している。また、実施例7の熱電変換素子についてのデータを実線81で示し、実施例6のデータを破線82で示す。

【0084】この図に示されるように、高温でのゼーベック係数は同程度であるが、 700K 以下の領域では、実施例7の熱電変換素子の方が、実施例6の熱電変換素子に比べて、ゼーベック係数が高くなっている。すなわち、実施例6に比べて、実施例7の熱電変換素子の方が、ゼーベック係数が最大値を示す温度差領域が広がっている。

【0085】(実施例8)半導体粒子材料として、平均粒度が $3\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差が1.5で、70原子%のSiと30原子%のGeとからなる混晶を用いたこと以外は、実施例6と同様にして半導体部を作製した。これを冷却した後、ローラを用いて加圧することにより、半導体微結晶の充填密度を高め、さらに電極を設けることにより熱電変換素子を作製した。

【0086】以上のように、本実施例の方法によると、

電極となる基板上に連続的に発電部の堆積が可能となるので、素子の面積化が可能で量産に適しているだけでなく、得られた熱電変換素子は、半導体微結晶に半導体粒子の形状が保たれており、かつ充填密度が高められているので、高い発電効率を示すことが確認された。

【0087】（実施例9）図9に示す半導体部を以下に示すようにして形成し、これを用いて熱電変換素子を作製した。

【0088】まず、実施例6と同様にして、平均粒度が3 μ mのMoSi₂粒子を、700℃に加熱されたMo電極91上に直接堆積させた。次に、上記MoSi₂粒子と同様の平均粒度のMg₂Siに、不純物としてBを混合して作製したp型半導体粒子材料を、MoSi₂粒子に微量混合して、同様にしてMo電極上に堆積させ、徐々にMoSi₂粒子含量を少なくして、最終的にはMg₂Siのみにして中間層95を形成した。

【0089】次に、平均粒度を10 μ mに大きくしたp型半導体粒子を堆積させて、第1のp型半導体部93を形成した。続いて、p型半導体粒子材料の平均粒度を5 μ mと、やや小さくして、同様に堆積させて、第2のp型半導体部94を形成し、その次に、平均粒度を3 μ mにさらに小さくしたp型半導体粒子材料を堆積させ、これに上記MoSi₂粒子を微量混合し、徐々にMoSi₂粒子含量を多くして、最終的にはMoSi₂のみを堆積することにより、中間層96を形成した。

【0090】また、BのかわりにAsを不純物として用いたこと以外は、同様にして中間層が設けられたn型半導体部を形成したのち、これらp型及びn型半導体部に電極を設けて、熱電変換素子を作製した。なお、p型およびn型半導体に用いられる不純物はB、Asに限定されるものではなく、それぞれについて適切な元素を選択することができる。

【0091】このようにして得られた熱電変換素子は、電極と半導体部との間の接触抵抗が低く、大きな熱履歴に対しても接合界面が破壊されず、安定して動作することが確認された。

【0092】以上の実施例は、Si-Ge、PbTe、Mg₂Siを例に説明したが、先にも述べたように、上記実施例に限らず、一般的な熱電材料全般、例えば、Mn-Si系、Fe-Si系、スクッテルダイト型材料、Bi-Te系、Zn-Sb系および各元素を同族元素により少なくとも一部を置換した結晶、それらの混晶についても同様の結果が得られる。

【0093】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によると、熱電変換素子の半導体部を構成する微結晶の粒径を、キャリア拡散長以下に制御することにより、ゼーベック係数を高め、電気抵抗率を増加させることなく熱伝導率を低下させて、発電効率を向上させることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る熱電変換素子を示す図。

【図2】本発明の一実施例に係る熱電変換素子の半導体粒子を作製するのに用いられる粒子製造装置を示す図。

【図3】本発明の一実施例に係る熱電変換素子の半導体粒子の平均粒度と発電効率との関係を示すグラフ。

【図4】本発明の一実施例に係る熱電変換素子、従来の熱電変換素子および参考例に係る熱電変換素子の、加熱温度とゼーベック係数との関係を示すグラフ。

【図5】本発明の一実施例に係る熱電変換素子および比較例に係る熱電変換素子の、加熱温度とゼーベック係数との関係を示すグラフ。

【図6】本発明の一実施例に係る熱電変換素子の半導体粒子を作製するのに用いられる粒子製造装置を示す図。

【図7】本発明の一実施例に係る熱電変換素子の半導体部を示す図。

【図8】本発明の一実施例に係る熱電変換素子の、加熱温度とゼーベック係数との関係を示すグラフ。

【図9】本発明の一実施例に係る熱電変換素子の半導体部を示す図。

【図10】従来の熱電変換素子を示す図。

【符号の説明】

11…電極

12…電極

13…電極

14…p型半導体部

15…n型半導体部

16…p型半導体微結晶

21…原料供給部

22…プラズマ発生部

23…冷却部

24…ガス供給部

25…捕集器

41…本発明の一実施例に係る熱電変換素子のデータを示す曲線

42…参考例に係る熱電変換素子のデータを示す曲線

43…比較例に係る熱電変換素子のデータを示す曲線

51…本発明の一実施例に係る熱電変換素子のデータを示す曲線

52…比較例に係る熱電変換素子のデータを示す曲線

61…原料供給部

62…プラズマ発生部

63…冷却部

64…ガス供給部

65…電極加熱部

71…電極

72…電極

73…半導体部

74…半導体部

81…本発明の一実施例に係る熱電変換素子のデータを

示す曲線

82…本発明の一実施例に係る熱電交換素子のデータを

示す曲線

91…電極

92…電極

93…半導体部

94…半導体部

95…中間層

* 96…中間層

101…電極

102…電極

103…電極

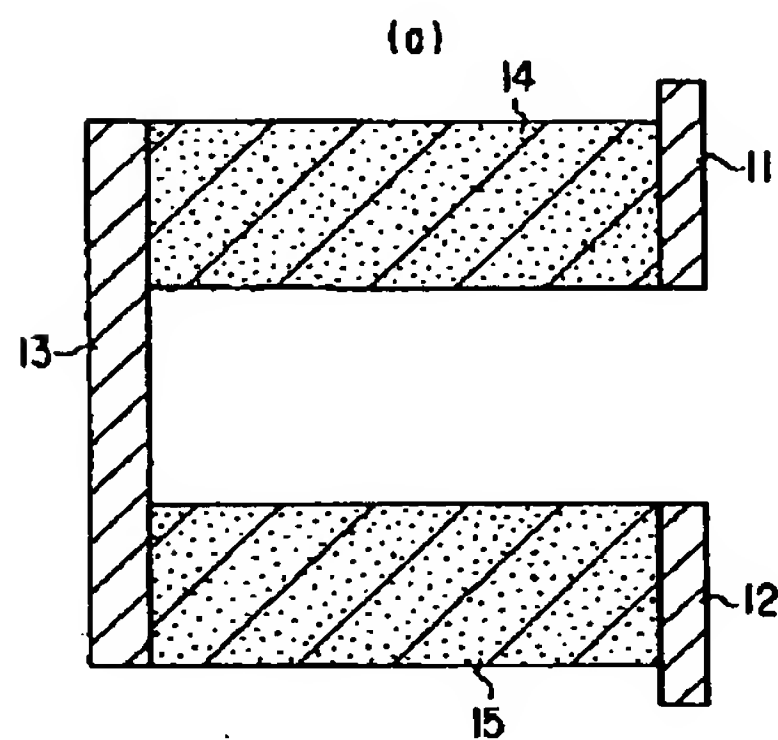
104…p型半導体部

105…n型半導体部

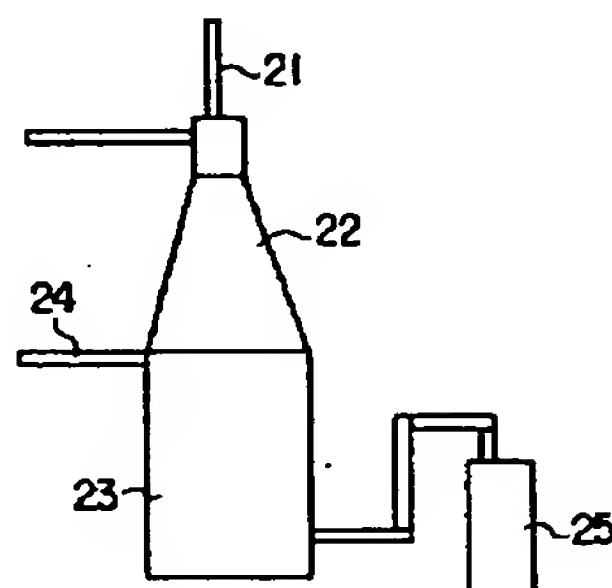
106…粒塊

*

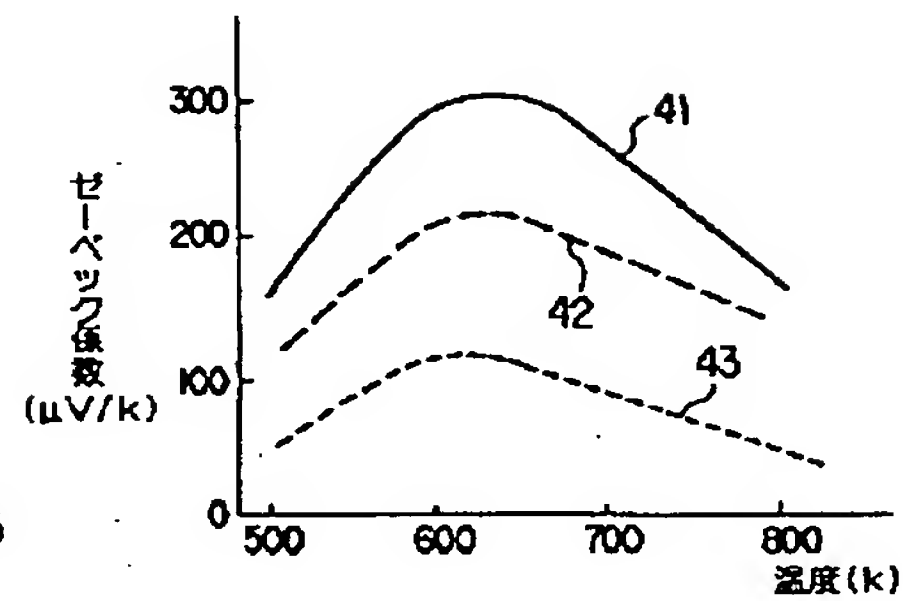
【図1】



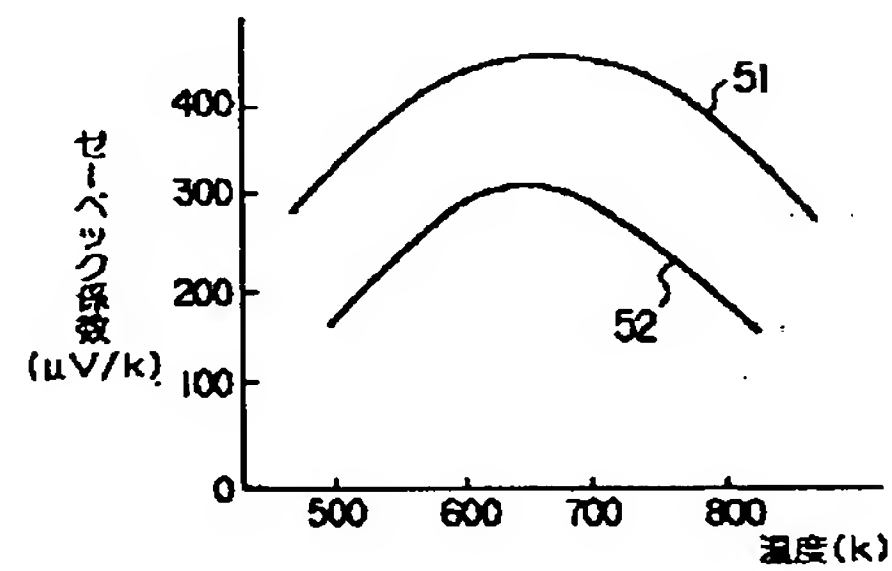
【図2】



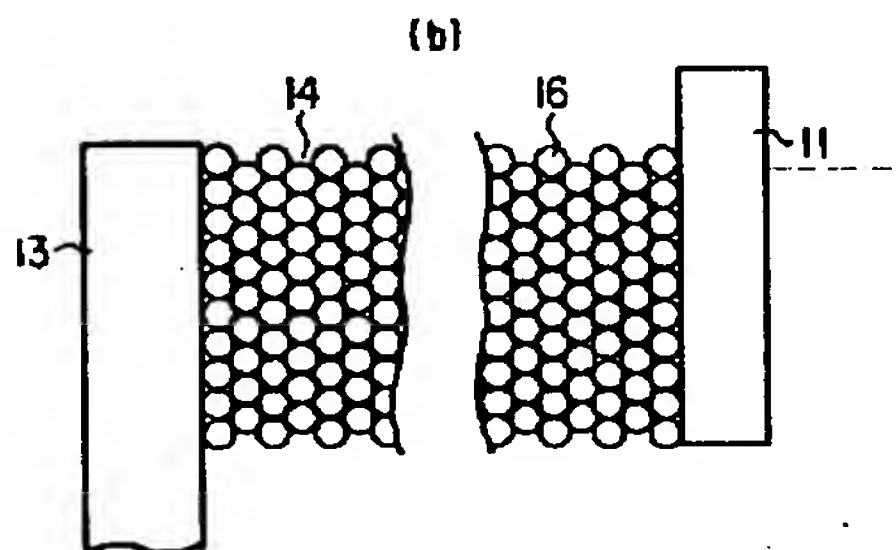
【図4】



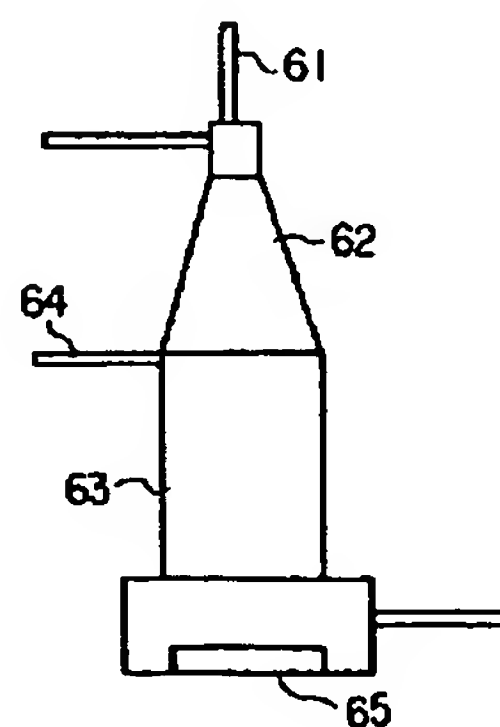
【図5】



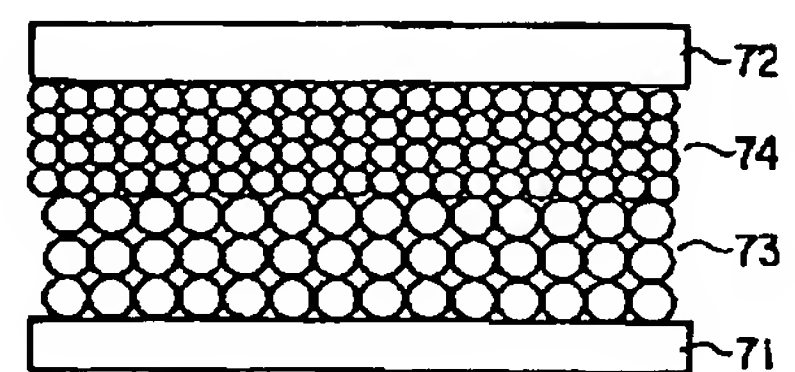
【図3】



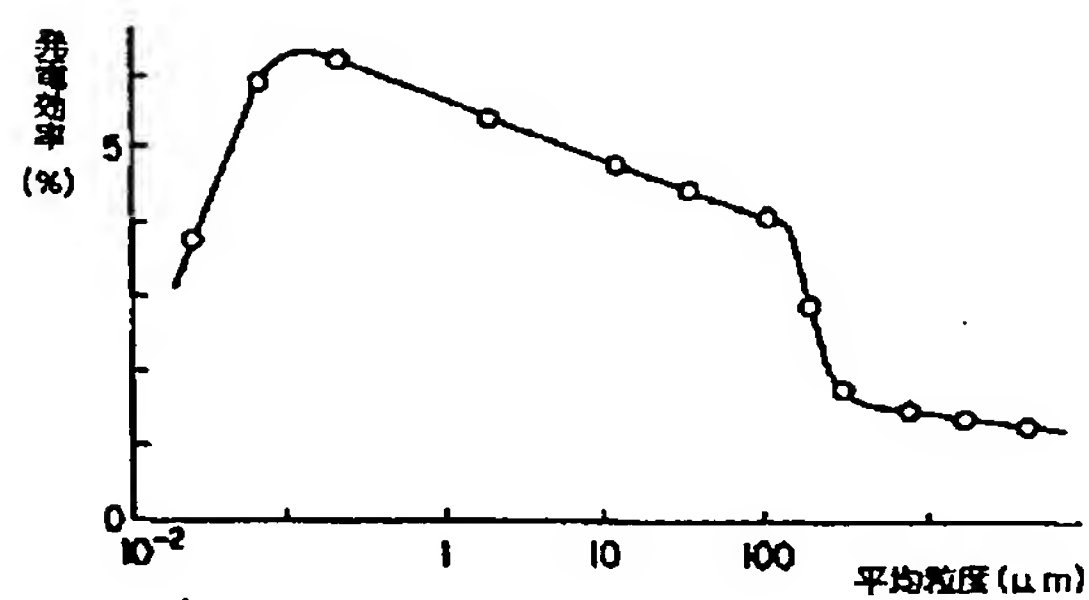
【図6】



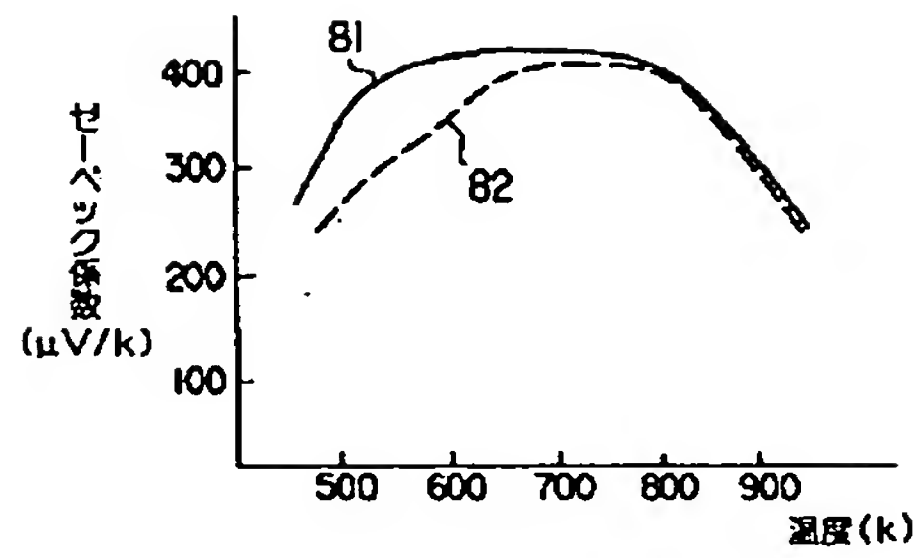
【図7】



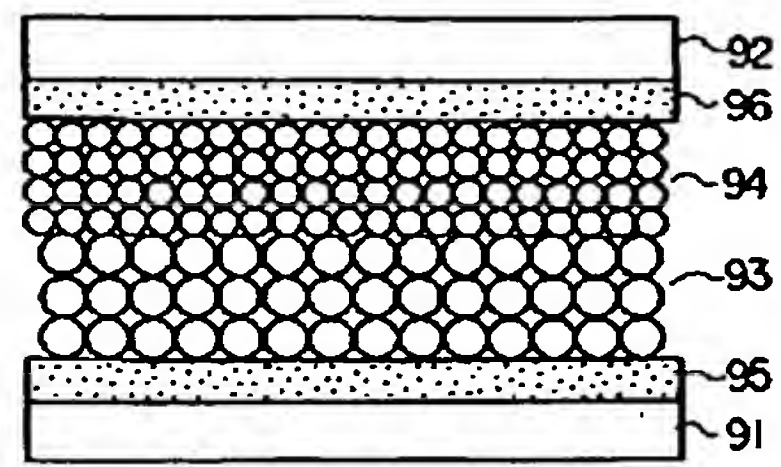
【図3】



【図8】



【図9】



【図10】

